

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-089905

(43)Date of publication of application : 09.04.1993

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

(21)Application number : 03-108100

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1991

(72)Inventor : KAHATA TOSHIYUKI
OSAWA TOSHIYUKI
KIMURA OKITOSHI

(54) SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the energy capacity by filling a positive electrode chamber with a porous conductor comprising polyimide having a predetermined porosity, and fine particle-like and/or fibrous carbon body, in a secondary cell using an electrolyte in which an iodine compound is dissolved.

CONSTITUTION: By using a polyamide-carbon porous body, the porosity of which ranges from 50 to 80%, as the positive electrode material, the existence of a metal iodide in a positive pole chamber into continuous pores in the porous body is made possible, so that the capacity of an iodic secondary cell can be enhanced. The electrode area can also be mainly increased, resulting in the substantial decrease in the internal resistance of a battery. Here, the polyamide is preferably nylons, especially 6-nylon, on the basis of the holding ability for iodine and the mechanical strength of the electrode, the carbon body is preferably a gas-black, an oil-black, tar-pitch-based carbons, natural-fiber-based carbons such as cellulose, and the amount of the carbon used is designed to range from 20 to 60%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3131460

[Date of registration] 17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-89905

(43) 公開日 平成5年(1993)4月9日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 M 10/36

Z 8939-4K

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平3-108100

(22) 出願日

平成3年(1991)4月15日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 加幡 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 木村 興利

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【目的】 内部抵抗が小さく、放電容量が大きいヨウ素二次電池を提供すること。

【構成】 ヨウ素化合物を溶解してなる電解液を用いる二次電池において、50～80%の気孔率を有するポリアミドと微粒子状及び／又は繊維状炭素体よりなる多孔質導電体が正極室を満たし、かつ該多孔質導電体の連続気孔に電解液が充填されていることを特徴とする二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヨウ素化合物を溶解してなる電解液を用いる二次電池において、50～80%の気孔率を有するポリアミドと微粒子状及び／又は繊維状炭素体よりなる多孔質導電体が正極室を満たし、かつ該多孔質導電体の連続気孔に電解液が充填されていることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 多孔質導電体が陽イオン交換樹脂と積層一体化されている請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 炭素体よりなる外装材に収納された請求項1記載の二次電池。

【請求項4】 ポリアミドと微粒子状及び／又は繊維状炭素体を干酸中で溶解、分散させた後、干酸と相溶するポリアミドや炭素体には相溶しない溶媒に浸漬することを特徴とする多孔質導電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電解質としてヨウ素化合物を用いる二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 ヨウ素は陰イオンに成り易い物質であることから、陽イオンに成り易い金属と組み合わせて金属-ヨウ素電池を構成されることが知られている。ヨウ素を正極活物質として用いる場合、一般的にはヨウ素をポリアミド等の有機化合物との電荷移動錯体として固定化して使用している。（特開昭57-15369、特開昭57-197759、Inory. Chim. Acta, 86, L47 (1984)、現代化学, 165, 48 (1984年12月号)、Chom. Abstr., 73, P20869a等参照）。

【0003】 しかしながら、ヨウ素を正極活物質として使用する電池は、正極に於いて酸化を受けて生じたヨウ素分子 (I_2) が電解液中のヨウ素イオン (I^-) と反応し I_3^- イオンとなり、これが正極の金属 (M) と接触して $2M + I_3^- \rightarrow 2MI + I^-$ の反応が起こる為、あるいはヨウ素イオンが酸化される酸化電位が $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ (0.5356V) と $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ (0.536V) と二種の反応が近接しており、 I_3^- イオンの生成を防止できず、前記のごとく負極金属との反応が起こる為に自己放電率が高くなってしまふ。このため、ヨウ素を正極活物質として使用する電池は実用化には至っていない。この自己放電を防ぐ目的で正極と負極間に陽イオン交換膜を挿入する提案がなされている。（現代化学, 165, 48 (1984年12月号) 等）このようにすれば I_2 はポリヨウ化物イオンとなり負極側へ移り自己放電を起すことがない。しかし、負極側の I^- は陽イオン交換膜のため正極側へ倒等でもない。

【0004】 ヨウ素二次電池においては I^- の酸化反応が充電時の反応であるので実質的にヨウ素二次電池の容量は正極室中に存在する金属ヨウ化物の量によって決定

されるため、正極中に多量の金属ヨウ化物を存在させる必要がある。その一つ的手段として、ガラス繊維等の保液材を正極室に存在させる提案がなされている。しかしながら保液材を配置することによる電池の体積効率の低下、ヨウ素の保液材中への析出による充放電効率の低下、内部抵抗の上昇をまねくため、あまり保液材の量も大きくすることができず、満足な性能のヨウ素二次電池を実現することはできなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、こうした実情の下に、内部抵抗が小さく、放電容量が大きいヨウ素二次電池を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記事情に鑑み鋭意検討を重ねた結果、正極の電極材料に気孔率50～80%のポリアミド-炭素多孔体を用いることにより、正極室中の金属ヨウ化物を前記多孔体の連続気孔中に存在せしめることが可能となりヨウ素二次電池の容量を大きくすることができ、また電極面積も飛躍的に増大することができるため電池の内部抵抗を大幅に低減することができることを見出し本発明に至った。

【0007】 すなわち、本発明は、ヨウ素化合物を溶解してなる電解液を用いる二次電池において、50～80%の気孔率を有するポリアミドと微粒子状及び／又は繊維状炭素体よりなる多孔質導電体が正極室を満たし、かつ該多孔質導電体の連続気孔に電解液が充填されていることを特徴とする二次電池である。

【0008】 前述したように本二次電池の正極の電極材料にはポリアミド及び炭素よりなる多孔質導電体を用いる。本発明の電極材料に用いるポリアミドとしてはヨウ素の保持能力、電極の機械的強度を考慮するとナイロン類、特に6-ナイロンが好ましい。又、本発明に用いる炭素体としてはガスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、アセチレンブラック、タール・ピッチ系炭素類、セルロースなど天然繊維系炭素類、ポリアクリロニトリル樹脂、フェノール樹脂など合成樹脂系炭素類などの粉末状、繊維状のものが例示できるが、内でも、ピッチ系炭素繊維、フェノール系炭素繊維、アクリル系炭素繊維等の炭素繊維が、多孔質導電体の電気伝導度、機械的強度の点で最も好ましい。

【0009】 電極材料中の炭素の使用量は20～60%、好ましくは25～50%である。20%未満では多孔質導電体の電気伝導度は十分でなく、電極材料として適さない。

【0010】 又、60%を越えると多孔質導電体の機械的強度は低く、ヨウ素の保持能力も低下する。

【0011】 電極材料に用いる多孔質導電体の気孔率は50～80%である。50%未満では気孔中に保持しえる電解液の量が十分でなく、80%を越えると多孔質導電体の機械的強度が著しく減少し電極材料としての使用

は難しい。

【0012】多孔質導電体が電極材料として機能しうするためには機械的強度が高く、電気伝導度も高いことが望まれるが、引っ張り強度 10 kg/cm^2 以上、電気伝導度 10^{-3} S/cm 以上のときに良好な結果を与えることができる。

【0013】本発明の二次電池に用いる多孔質導電体は連続気孔を有し、また気孔率も高いため、正極室にガラス繊維製紙等の保液材を用いずとも十分な電解液をその気孔内に保有できる。それ故正極室は該多孔質導電体で満たしている状態であっても何ら支障はなく、むしろ保液材の存在による内部抵抗の増加がなく、ヨウ素の多孔質導電体への吸収も良好に行われるため遊離の I_2 を少なくすることができ、充放電効率の向上、電池部材の腐蝕を低減できる。

【0014】次に本二次電池に用いる多孔質導電体の製造方法について述べる。従来より多孔質導電体を得る方法としてはポリアミド-炭素体を溶融後、発泡剤により多孔化する方法、ポリアミドと炭素体を辛酸等の溶媒に混合後、辛酸を蒸発させることにより多孔化する方法、あるいはポリアミド-炭素微粒子を焼結させることにより行われているが何れの方法においても十分な気孔率の連続気孔を有し、十分な強度の多孔質導電体を得ることはできなかった。本発明者らは辛酸に溶解したポリアミドが水、アルコール等の辛酸と相溶する溶媒中で辛酸が溶媒中に拡散しながら多孔質状に析出することに着眼し、多孔質導電体を得る方法を見出した。すなわち、本発明は多孔質導電体の新規な製造方法にも関する。すなわち、本発明の製造方法は、ポリアミド及び微粒子状及び又は繊維状炭素体を辛酸中で溶解、分散した後、辛酸と相溶するがポリアミドや炭素体とは相溶しない溶媒に浸漬することを特徴とする多孔質導電体の製造方法である。

【0015】上記の本発明の製造方法によれば従来の方法では達成できなかった50～80%の気孔率の連続気孔を有する多孔質導電体が簡便に、かつ再現性よく得られ、かつ該多孔質導電体は十分な強度を持っている。

【0016】本発明の多孔質導電体の製造法に係る辛酸と相溶するがポリアミドや炭素体とは相溶しない溶媒としては水、メタノール、エタノール、アセトニトリル等を例示できるがこれに限定されるものではない。辛酸との相溶性の違いにより、多孔質導電体の気孔率、強度を変化させることができる。

【0017】本方法によれば多孔質導電体とガラス繊維あるいは陽イオン交換膜等のセパレータとの一体化は容易に行うことができる。例えば、ポリアミド-炭素-辛酸混合物を陽イオン交換膜上で成型し、辛酸の可溶性液体中に投入することにより辛酸を除去すれば多孔質導電体と陽イオン交換膜の一体化は容易に行うことができ、内部抵抗の低減、省スペース化、ハンドリング性も向上

し好ましい。本発明のヨウ素二次電池に用いる陽イオン交換膜としては、 I^- 、 I_3^- イオンの透過が少なく、イオン伝導度の高く、厚みの薄いものが選択される。

【0018】本発明のヨウ素二次電池は、反応性の高いヨウ素を使用しているため、電極、電解液、セパレータ等の電池要素を収納する電池缶等の電池外装材料はヨウ素と反応、腐蝕を起さない導電体である必要である。従来より電池缶には白金あるいはNi、ステンレス鋼上に白金を積層してきたものが使用されてきたが経済的には実用性に乏しい。本発明者らはヨウ素二次電池の電池缶について鋭意検討を重ねた結果電池缶として炭素体が経済的に有利で、かつヨウ素との反応性がなく、軽量であることを見出した。

【0019】本発明の炭素体としては黒鉛質、炭素質、樹脂含浸質、グラッシーカーボン等を例示できるが、液体透過性がなく、低抵抗で機械的強度の高いものを用いることが望ましい。本発明の電池はカード型、ボタン型、筒型等各種形態にすることができる。

【0020】本発明のヨウ素二次電池の負極活物質には、Zn、Cd等を用いることができる。電解液としては ZnI_2 あるいは CdI_2 の水溶液を用い、また NH_4Cl 等の塩を添加し電解液のイオン伝導度を向上させることが好ましい。

【0021】本発明のヨウ素二次電池は単にポリアミドと微粒子状及び又は繊維状炭素よりなる多孔質導電体中に上記電解液を含有させるのみで動作可能であるが、放電容量の向上及びサイクル特性の向上を目的として先に電解液中でヨウ素を吸収させた多孔質導電体を用いることが好ましい。

【0022】

【実施例】

実施例1

ナイロン-6（東レ製）7gとピッチ系炭素繊維3gを25mlの辛酸中に入れ、ボールミルで24時間混合を行った。この混合物をガラス基板上に厚さ0.5mm塗布した後、水中にすばやく投入した。1時間後、ガラス基板上にナイロン-6-炭素繊維からなる多孔質導電体が形成された。多孔質導電体をガラス基板よりはがし、 100°C で真空乾燥を行い厚さ0.5mmの多孔質導電体を得た。この多孔質導電体は気孔率70%、引っ張り強さ 210 kg/cm^2 、電気伝導度 4 S/cm であった。これを 1 cm^2 の大きさに打ち抜き、 $3\text{ M ZnI}_2 + 6\text{ M NH}_4\text{Cl}$ 水溶液中で電解によりヨウ素を吸収させた。これを正極に用いて図1のような、構成部材を積層し、圧着によりヨウ素二次電池を作製した。

【0023】なお、負極室の電解液保持材にはガラス繊維製紙（0.3mm）、負極には0.2mmのZn板を用いた。陽イオン交換膜は旭硝子製セレミオンを用い、電池外装（缶）には昭和電工製カーボン板を用い、電解液には $3\text{ M ZnI}_2 + 6\text{ M NH}_4\text{Cl}$ 水溶液を用いた。

【0024】実施例2

炭素繊維を30%含有のナイロン-6チップ（東レ製）10gを25mlの干酸中、ボールミルで24時間混合した。ガラス基板上に陽イオン交換膜（セレミオン、旭硝子）を置き、その上に上記混合物を塗布した後、これを3M $ZnI_2 + 5M NH_4Cl$ 水溶液中に1時間放置したところ陽イオン交換膜上に厚さ0.5mmの多孔質導電体が形成された。この多孔質導電体と陽イオン交換膜は良好に接続しており、容易にはがれるようなことはなかった。この多孔質導電体部分の気孔率は74%、引っ張り強さ150kg/cm²、電気伝導度5S/cmであった。3M $ZnI_2 + 5M NH_4Cl$ 水溶液で陽イオン交換膜/多孔質導電体を洗浄し、完全に干酸を除去した後、3M $ZnI_2 + 5M NH_4Cl$ 中でヨウ素を電解により吸収させたものを正極に用い実施例1と同様のヨウ素二次電池を作製した。

【0025】比較例1

カーボンブラックを50%含有のナイロン-6チップ*

*（東レ製）を加熱成型して厚さ0.5mmの導電体を得た。この導電体は比重より計算して気孔率は5%であった。この導電体を正極に用い正極室の電解液保持材として厚さ0.5mmのガラス繊維製紙を用いる以外は実施例1と同様にしてヨウ素二次電池を作製した。

【0026】比較例2

炭素繊維を20%含有のナイロン-6チップ（東レ製）10gを25mlの干酸中、ボールミルで24時間混合した。ガラス基板上に塗布し、自然蒸発により干酸を除去し、厚さ0.5mmの導電体を得た。この導電体の気孔率は33%であった。この導電体を用いる以外は実施例1と同様にしてヨウ素二次電池を作製した。

【0027】電池試験

実施例、比較例の電池を2mAで1.5Vまで充電後、0.9Vまで放電を行い、放電容量を測定した。

【0028】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
気孔率	70%	74%	5%	33%
放電容量	3.8mAh	4.1mAh	0.2mAh	1.2mAh

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の二次電池は、エネルギー容量が大巾に増大化している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池の構成例の説明図

【符号の説明】

- 1, 8 カarbon板
2 ナイロン6炭素多孔質導電体
3, 6 シリコンゴムシート
4 陽イオン交換膜
5 負極室電解液保持
7 Zn板

【図1】

